

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-074957

(43)Date of publication of application : 06.04.1987

(51)Int.Cl.

C08L 77/00

C08K 3/34

(21)Application number : 60-217396

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC

(22)Date of filing : 30.09.1985

(72)Inventor : FUKUSHIMA YOSHIKI  
INAGAKI SHINJI  
USUKI ARIMITSU  
OKADA AKANE  
SUGIYAMA SHIGETOSHI

## (54) COMPOSITE MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composite material having excellent mechanical strength, heat resistance, dimensional stability, water resistance, etc., by bringing specified clay minerals into contact with a swelling agent to prepare a swellable composite material, blending it with a polyamide monomer and heating the mixture to polymerize it.

CONSTITUTION: Clay minerals having a cation exchange capacity of 50W200meq/100g (e.g., smectic clay minerals, vermiculite) are brought into contact with a swelling agent (e.g., 14-aminotetradecanoic acid ion, aluminum ion, copper ion) to prepare a composite material having such properties that it is swollen by a polyamide in a monomer at a temp. of not lower than the dissolving temp. of the monomer. The composite material is mixed with a polyamide monomer (e.g.,  $\epsilon$ -caprolactam, 6-amino-n-caproic acid). The mixture is heated to polymerize it, thus obtaining a composite material wherein part of the high-molecular chains of the polyamide are ionically bonded to a silicate salt layer.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-74957

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 L 77/00  
C 08 K 3/34

識別記号

K K T

庁内整理番号

8416-4J

④ 公開

昭和62年(1987)4月6日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)+3

⑬ 発明の名称 複合材料およびその製造方法

⑰ 特 願 昭60-217396

⑱ 出 願 昭60(1985)9月30日

⑲ 発 明 者 福 嶋 喜 章 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内⑳ 発 明 者 稲 垣 伸 二 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内㉑ 発 明 者 臼 杵 有 光 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内㉒ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
所

㉓ 代 理 人 弁理士 高橋 祥泰 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

複合材料およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリアミドを含む樹脂と、該樹脂中に均一に分散させた珪酸塩層とからなり、該珪酸塩層は厚さが7～12Åで珪酸塩層間距離が30Å以上であり、該ポリアミドの高分子鎖の一部と該珪酸塩層とがイオン結合してなることを特徴とする複合材料。

(2) 珪酸塩層の含有量は、樹脂100重量部に対して0.5～150重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合材料。

(3) 珪酸塩層は、負電荷を有し、樹脂中のポリアミドの一部が持つ正電荷を有する基とイオン結合を形成してなり、前記負電荷1価当りの面積が25～200Å<sup>2</sup>であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合材料。

(4) 珪酸塩層は、珪酸アルミニウム質フィロ珪酸塩または珪酸マグネシウム質フィロ珪酸塩であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合材料。

(5) 樹脂中のポリアミドは、一部に陽イオン基(—NX<sup>+</sup>基)を有し、Xは水素(H)、メチル(CH<sub>3</sub>)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)の一種または二種以上の元素であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合材料。

(6) 陽イオン交換容量が50～200ミリ当量/100gの粘土鉱物と膨潤化剤とを接触させてモノマーの溶融温度以上の温度でモノマー中のポリアミドにより膨潤する性質を有する複合体とする接触工程と、該複合体とポリアミドモノマーとを混合する混合工程と、該混合物を所定温度に加熱して重合する重合工程とからなることを特徴とする複合材料の製造方法。

(7) 粘土鉱物は、スメクタイト系粘土鉱物またはパーミキュライトであることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

(8) 膨潤化剤は、カルボキシル基を有する有機陽イオンであることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

(9) 膨潤化剤は、12-アミトドデカン酸イオン、14-アミノテトラデカン酸イオン、16-アミノヘキサデカン酸イオン、18-アミノオクタデカン酸イオンの一種または二種以上の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(8)項記載の複合材料の製造方法。

(10) 膨潤化剤は、アルミニウムイオン、水素イオン、銅イオンの一種または二種以上の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

(11) ポリアミドモノマーは、ラクタム化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

(12) ラクタム化合物は、 $\epsilon$ -カプロラクタムであることを特徴とする特許請求の範囲第(4)項記載の複合材料の製造方法。

(13) ポリアミドモノマーは、アミノ酸化合物で

あることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

(14) アミノ酸化合物は、6-アミノ- $\alpha$ -カプロン酸または12-アミノドデカン酸であることを特徴とする特許請求の範囲第(4)項記載の複合材料の製造方法。

(15) ポリアミドモノマーは、アミン塩化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

(16) アミン塩化合物は、ヘキサメチレンジアミンのアジピン酸塩であることを特徴とする特許請求の範囲第(4)項記載の複合材料の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、機械的強度および耐熱性に優れた複合材料に関し、更に詳しくはポリアミドを含む樹脂組成物と粘土鉱物を構成する珪酸塩層とがイオン結合を介して互いに結合し、それらが均一に混合されている複合材料およびその製造方法に関

するものである。

#### 〔従来の技術およびその問題点〕

従来より、有機高分子材料の機械的特性を改善する目的で、炭酸カルシウムや粘土鉱物、雲母等の無機質材料の添加・混合が検討されている。しかし、これらの無機質材料は、添加・混合した場合、有機高分子材料中での有機高分子母相との間の結合が非常に弱いため、添加による脆化等多くの問題があり、また、無機質材料の添加量にも限界がある。この無機質材料と高分子材料との結合を強くする目的で、該無機質材料のシランカ、プリング剤による処理等が知られている。しかし、これらの方法により得られる有機高分子材料と無機質材料との結合は、ファンデルワールス結合によるものであって、両者の間のなじみを良くする程度であり、補強効果や耐熱性・耐熱性改善のためには充分のものとはできない。

これらの問題を解決すべく、本出願人は、先に、ポリアミドを含む樹脂と該ポリアミド中に分散したアスペクト比の平均が5以上のひる石薄片

とよりなる「ポリアミドを含む樹脂組成物」(特開昭57-83551号公報)を出願した。この組成物は、樹脂中にアスペクト比(粒子の大きさ/厚さ)の大きいひる石薄片を混入させることにより、有機高分子材料の機械的強度を向上させようとするものである。しかしながら、この樹脂組成物は、従来のものに比して確かに機械的強度が向上したが、ひる石薄片を得るために機械的粉碎を必要とするため、充分なアスペクト比が得られない。しかも、鉱物層と母相との結合力が弱いため、必要な強度を得るには、脆化を犠牲にして添加量を多くする必要があった。

また、粘土鉱物の層間でポリアミドやポリステレンなどの高分子を合成して複合材料を得ようとする試みがなされている(「高分子」、19、759、1979;「工業材料」、25、「3」、58、1977)。しかし、これまでの方法では、有機高分子鎖が充分には粘土鉱物の層間に侵入しないため、この層間距離を拡大することができず、珪酸塩層と有機高分子とが均一に分散することは

なかった。また、この様な場合には、層状鉱物のアスペクト比を小さくするので、機械的強度向上には逆効果になる。更に、母相である高分子材料と層間化合物との結合も充分ではないため、十分な補強効果が得られなかった。

そこで、本発明者等は、上述の如き従来の技術の問題点を解決すべく鋭意研究し、各種の系統的実験を重ねた結果、本発明を成すに至ったものである。

#### (発明の目的)

本発明の目的は、機械的強度および耐熱性に優れた複合材料およびその製造方法を提供することにある。

#### (発明の構成)

本発明の複合材料は、ポリアミドを含む樹脂と、該樹脂中に均一に分散させた珪酸塩層とからなり、該珪酸塩層は厚さが $7 \sim 12 \text{ \AA}$ で珪酸塩層間距離が $30 \text{ \AA}$ 以上であり、該ポリアミドの高分子鎖の一部と該珪酸塩層とがイオン結合してなることを特徴とするものである(以下、本第一発明

ければ多い程本発明の効果が顕著であるが、その含有割合が $10 \text{ wt} \%$ であっても本発明の効果を奏することができる。

また、珪酸塩層は、高分子材料に機械的特性および耐熱性を付与するものであり、厚さが $7 \sim 12 \text{ \AA}$ の珪酸マグネシウム層または珪酸アルミニウム層より形成される層状フィロ珪酸鉱物である。これらの珪酸塩層は、同形イオン置換等により負に帯電している。この負電荷の密度や分布などによりその特性が異なるが、本発明では、負電荷一価当りの層表面の平均面積が $25 \sim 200 \text{ \AA}^2$ の珪酸塩層であることが好ましい。

本第一発明の複合材料は、上述したポリアミドを含む樹脂と、該樹脂中に分散含有した珪酸塩層とから成る。

ここで、ポリアミドを含む樹脂中の珪酸塩層の含有量は、樹脂 $100$ 重量部に対して $0.5 \sim 150$ 重量部であることが好ましい。これは、該含有量が $0.5$ 重量部未満の場合、珪酸塩層が少なすぎるため十分な補強効果が得られないからであ

とする)。

本発明の複合材料の製造方法は、陽イオン交換容量が $50 \sim 200$ ミリ当量/ $100 \text{ g}$ の粘土鉱物と膨潤化剤とを接触させてモノマーの溶融温度以上の温度でモノマー中のポリアミドにより膨潤する性質を有する複合体とする接触工程と、該複合体とポリアミドモノマーとを混合する混合工程と、該混合物を所定温度に加熱して重合する重合工程とからなることを特徴とするものである(以下、本第二発明とする)。

以下に、本発明の構成をより詳細に説明する。

本第一発明の複合材料における樹脂は、ポリアミドを含む樹脂であり、ポリアミドまたはポリアミドとそれ以外の重合体との混合物からなる樹脂である。

ここで、ポリアミドとは、酸アミド結合( $-\text{CONH}-$ )を有する重合体の総称で、具体的には、 $6,6$ -ナイロン、 $6$ -ナイロン、 $11$ -ナイロンがある。

この樹脂は、ポリアミド樹脂を含む割合が多

る。また、 $150$ 重量部を越えた場合、樹脂成分が少ないため層間化合物粉体が得られるに過ぎず、これを成形体として利用することが困難だからである。

この複合材料は、負に帯電した粘土鉱物の構成単位である珪酸塩層と、有機イオン中に存在したアンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )基またはトリメチルアンモニウムイオン( $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ )基、或いはモノマー分子と無機分子との相互作用で形成された陽イオン基( $\text{NX}^+$ 基;  $\text{X}$ は、水素、銅( $\text{Cu}$ )、アルミニウム( $\text{Al}$ ) )などがイオン結合し、これらの基はポリアミドの主鎖や側鎖に共有結合で結合された構造を有している。


次に、本第二発明の複合材料の製造方法について説明する。

先ず、陽イオン交換容量が $50 \sim 200$ ミリ当量/ $100 \text{ g}$ の粘土鉱物と膨潤化剤とを接触させる(接触工程)。これにより、粘土鉱物に膨潤化剤を吸着させて、モノマーの溶融温度以上の温度でモノマー中のポリアミドにより膨潤する性質

を有する複合体を得る。

ここで、この接触方法としては、所望の膨潤化剤を含む水溶液中に粘土鉱物を浸漬した後、該粘土鉱物を水洗して過剰なイオンを除去する方法、または、予め所定の膨潤化剤で交換した陽イオン交換樹脂と粘土鉱物の水懸濁液を接触させてイオン交換する方法等がある。

また、粘土鉱物は、陽イオンの交換容量が50～200ミリ当量/100gと、反応させるモノマーとの接触面積が大きい粘土鉱物である。具体的には、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、ステイブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やパーミキュライト、ハロイサイトなどがあり、天然のものであっても合成されたものであっても良い。ここで、陽イオン交換容量を50～200ミリ当量/100gとしたのは、該容量が200ミリ当量/100gを超えた場合、その鉱物の層間の結合力が強固なため本発明の目的とする複合材を得ることが困難となるからである。また、50ミリ当量/100g

キル基であり、その途中にフェニル基(——)、分枝(—CH—)を含むビニル基(HC=CH—)等の結合が含まれていてもよい。具体的には、4—アミノ— $\alpha$ —酪酸イオン( $\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{COOH}$ )、6—アミノ— $\alpha$ —カプロン酸イオン( $\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{COOH}$ )、 $\omega$ —アミノカプリル酸イオン( $\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_7\text{H}_{14} \cdot \text{COOH}$ )、10—アミノデカン酸イオン( $\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{21} \cdot \text{COOH}$ )、12—アミノドデカン酸イオン( $\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{25} \cdot \text{COOH}$ )、14—アミノテトラデカン酸イオン( $\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{29} \cdot \text{COOH}$ )、16—アミノヘキサデカン酸イオン( $\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{COOH}$ )、18—アミノオクタデカン酸イオン( $\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{37} \cdot \text{COOH}$ )などがあり、これらの一種または二種以上の混合物を用いる。

これらのイオンを吸着した上記の粘土鉱物は、 $\epsilon$ —カプロラクタムなどのラクタム化合物の開環重合の触媒作用を有する。そればかりではなく、ラクタムの開環重合やアミノ酸あるいはアミン塩の脱水縮合で生成されるポリアミドを粘土の層間へ取り込む能力を有する。したがって、これらのイ

未満の場合、本第二発明の製造方法において不可欠である有機陽イオンまたは無機陽イオンからなる膨潤化剤の交換吸着が充分に行なえず、本発明の目的とする複合材料の合成が困難となるからである。尚、この粘土鉱物は、ミキサー、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル、叩解機等を用いて粉碎し、予め所望の形状・大きさのものとしておくことが好ましい。

更に、膨潤化剤は、粘土鉱物の層間を拡げる役割および粘土鉱物に層間にポリマーを取り込む力を与える役割を有するもので、銅イオン( $\text{Cu}^{2+}$ )、水素イオン( $\text{H}^+$ )、アルミニウムイオン( $\text{Al}^{3+}$ )の無機イオンの一種以上、または、カルボキシル基を有する有機陽イオンの一種以上からなる。

本第二発明にかかるカルボキシル基を有する陽イオンは、ラクタム化合物の重合促進作用を有し、 $\text{X}^+ - \text{R} - \text{COOH}$ で表わされる陽イオンで、 $\text{X}^+$ はアンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )またはトリメチルアンモニウムイオン( $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ )、R基は $-(\text{CH}_2)_n-$ で表わされるアルキル鎖を含むアル

オンを吸着した粘土鉱物を利用することにより、本発明にかかる超分散複合体が合成される。この重合反応の開始あるいは重合反応においては、無機イオンは、( $\text{Cu} \cdot \text{HN}^+$ )やアンモニウムイオン( $\text{H}_3\text{N}^+$ )などの陽イオン基を形成し、この陽イオン粘土層とイオン結合を形成し、N原子がアミド結合を介して高分子鎖と結合する。また有機陽イオンは、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{N}-$ のアミド基を介して高分子鎖と結合する。したがって、粘土鉱物表面の親油性に利用される通常の界面活性剤では、重合開始作用、ポリアミドの層間への取り込み作用、および有機高分子鎖との結合能力が全くないため利用出来ない。

ここで、カルボキシル基を有する有機陽イオンはどの様なものであってもよいが、①ラクタム化合物を層間等へ引き込むため、または②ラクタムの蒸発を抑制するため、および③粘土鉱物による補強効果を充分にするためには、該有機陽イオンの投影面積が120～500Å<sup>2</sup>程度の大きさであることが好ましい。例えば、R基が $-(\text{CH}_2)_n-$

一である場合には、 $12 \leq n \leq 20$ に対応する。これは、 $n < 12$ の場合、またはこれに対応する大きさよりイオンの大きさが小さい場合には、水溶液中で粘土鉱物が凝集しにくいので汚濁・水洗が困難となり、また、粘土鉱物の吸湿性の改善が難しくなる。また、ラクタム分子の粘土層間への侵入促進作用が小さいので好ましくない。一方、 $n > 20$ の場合、難溶となるのでイオン交換が困難となり、好ましくない。

この様な無機または有機陽イオンは、ポリアミドモノマー分子を層間に取り込む作用、およびラクタム化合物の開環重合開始作用を有し、重合反応進行に伴ない、生成ポリマーをも層間に取り込む作用をも有する。上記イオンのみがポリマーを層間に取り込む作用を有する理由は必ずしも明らかではないが、有機イオンの場合はその分子の大きさがかなり大きく、あらかじめ層間距離がある程度広げられることと、カルボキシル基とポリアミドモノマー中のアミン基(NH)との相互作用によりこれらを層間に取り込む力が強い、また

ここで、この重合は、混合の後直ちに所定温度に昇温して行なってもよいが、一旦モノマー融点直上に加熱し、その後均一に粘土鉱物をモノマー中に分散させるとより効果的である。

以上の様にして得られた複合材料は、直接射出成形や加熱加圧成形などで成形して利用してもよいし、予め他のポリアミド等の高分子と混合して所定の混合割合としてもよい。また、上記の重合反応を所定の型中で進行させて成形体を得てもよい。また、ポリアミドの重合工程においては、溶媒や水などの重合触媒を更に添加してもよい。

#### (発明の作用および効果)

本第一発明の複合材料は、機械的強度および耐熱性に優れた複合材料である。

この様に、本発明にかかる複合材料がかかる効果を発現するメカニズムについては、未だ必ずしも明らかではないが、次の様に考えられる。

即ち、本発明の複合材料は、ポリアミド分子鎖が珪酸塩層とのイオン結合により密かけされた構造を有するため、その熱的あるいは機械的に変

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}^{+}$  もこれらのモノマーを層間に取り込む力が強いことで粘土層間距離が重合前にある程度広げられその結果層間の凝集力が減少させられるためではないかと考えられる。

次に、前記接触工程により得られた複合体とポリアミドモノマーとを混合する(混合工程)。

ここで、ポリアミドモノマーは、複合材料の基体をなすものであり、重合後ポリアミドまたはポリアミドとそれ以外の重合体との混合物になる原料で、具体的には、6-アミノ- $n$ -カプロン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノ酸化合物、ヘキサメチレンジアミンのアジピン酸塩等のアミン塩化合物、 $\epsilon$ -カプロラクタム、バレロラクタム、カプリルラクタム、 $\alpha$ -ピロリジノン等のラクタム化合物である。

また、複合体とポリアミドモノマーとの混合は、自動乳鉢や流動ミル等による機械的混合により行なう。

次に、前記混合工程で得られた混合物を所定温度に加熱して重合し複合材料を得る(重合工程)。

形させることが困難である。そのために引張り強度や弾性率などの機械的性質、軟化温度や高温強度などの耐熱特性が優れている。また層状の無機質物質が均一に分散しているため寸法安定性、耐摩耗性、表面潤滑性、透水性、耐水性に優れている。また、無機層状物質である珪酸塩層が10 Åという分子レベルの厚さの単位で分散し、しかも有機分子鎖と強く結合しているため、従来の無機質による複合材料にみられるような脆化のような悪影響を残すこともない。

また、本第二発明の複合材料の製造方法は、接触工程—混合工程—重合工程により補強性に優れた複合材料を得ることができ、重合後に更に加熱溶融処理等の強度向上処理を行なうことを要せず、経済的かつ効率的である。

更に、本第二発明の方法により得られた複合材料は、機械的強度および耐熱性に優れた複合材料である。

即ち、本発明の製造方法によれば上記のような優れた複合材料が得られるというばかりではな

く、従来の複合材料製造の工程を省くことが出来、経済的かつ効率的に製造することが可能となる。すなわち、(1)本発明の方法によるイオンを吸着した粘土鉱物はラクタム化合物などのポリアミドモノマーの重合触媒作用をするため、新たな触媒添加やアミノ酸合成のための開環反応工程が不要である。(2)加熱重合過程で複合化が出来るため、鉱物の表面処理や混合の工程が省略出来る。(3)化学反応を利用して、珪酸塩層を分散させるため、粘土鉱物の粉碎や混合方法が簡略化出来、しかも粉碎のしすぎのためのアスペクト比の低下もない。(4)粘土鉱物はポリアミドモノマーやポリアミドポリマーを変質させることはなく保存安定性に優れているので、モノマーとあらかじめ混合したままでも、重合後のポリマーと複合体の形で保存や輸送が可能である。

#### 〔実施例〕

以下に、本発明の実施例を説明する。

##### 実施例 1.

粘土鉱物として山形県産モンモリロナイト(

理して生成物を得た。これをDSC(差走査熱量計)を用いて2℃/分で加熱し、生成物の融点を測定し、生成物中のポリアミドの生成率を推定した。また、分散の程度を、X線回折により珪酸塩層間の距離を測定して求めた。得られた結果を、第1表に示す。

次に、試料番号11の複合材料を射出成形機により成形して、試験片を得た。この試験片を用いて引張り試験(JIS K 7113)および熱変形温度の測定を行なった。その結果を、第2表に示す。

比較のために、上述の膨潤化剤のかわりにナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ )、マグネシウムイオン( $\text{Mg}^{2+}$ )および界面活性剤( $\text{NH}_4^+(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$ )を用いた他は上記と同様のものを用い、同様の方法で複合体を得(試料番号C1~C3)。ポリアミドの生成率の推定および珪酸塩層間の距離の測定を行なった。得られた結果を、第1表に併わせて示す。

また、アミノシラン処理したモンモリロナイトを同じ割合(モンモリロナイト10g、6-ボ

陽イオン交換容量100ミリ当量/100g)を、膨潤化剤として第1表に示すものを用いて複合体を作製し、ラクタム化合物の重合を行なった。

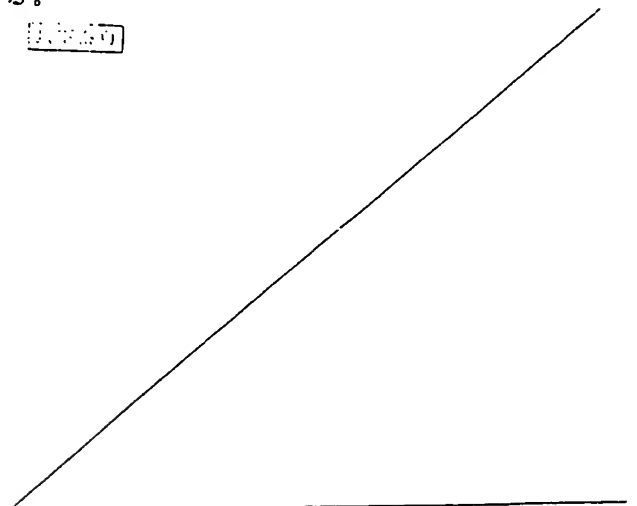
まず、モンモリロナイトに膨潤化剤としての第1表に示す無機および有機陽イオンを吸着させた。この場合、吸着陽イオンがアルミニウムイオン( $\text{Al}^{3+}$ )の場合には、予めイオン交換性樹脂に吸着させ、その樹脂を充填したカラム中をモンモリロナイトの水懸濁液を回流させることにより吸着させた。また、それ以外の陽イオンの場合には、吸着させるイオンを含む塩化物の水溶液(濃度1規定)1ℓ中にモンモリロナイト10gを浸漬した後、プファローットを用いてろ過・水洗を繰り返すことにより行なった。

このイオン交換されたモンモリロナイトとε-カプロラクタムとを所定の割合で乳鉢を用いて混合した後、アルミニウム製の容器に入れ80℃で3時間乾燥およびε-カプロラクタムの溶融による均一化を図った。得られたものをステンレス製の密封容器中に入れ、250℃で5時間加熱処

リアミド10g)で混練した試料(試料番号C4)および6ナイロンのみ(試料番号C5)を上記と同様に成形して、同様に引張り試験および熱変形温度測定を行なった。得られた結果を、第2表に併わせて示す。

第1表および第2表より明らかな如く、本発明にかかる複合材料は、比較用材料に比して機械的強度および耐熱性に優れた材料であることが分る。

図1



第 1 表

試料番号	膨 潤 化 剤	配合割合(%)		試 験 結 果	
		モンモリロナイト	カプロラクタム	ポリアミド生成率(%)	層間距離(Å)
本 発 明	1. $\text{Cu}^{2+}$	0.5	100	100	100Å以上
	2. $\text{Cu}^{2+}$	10	"	100	"
	3. $\text{Cu}^{2+}$	25	"	100	"
	4. $\text{Cu}^{2+}$	50	"	100	60Å
	5. $\text{Cu}^{2+}$	100	"	100	35Å
	6. $\text{Cu}^{2+}$	150	"	100	30Å
	7. $\Delta\text{e}^{2+}$	25	"	100	100Å以上
	8. $\text{H}^{+}$	25	"	100	"
	9. $\text{NH}_4^+(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	25	"	100	"
	10. $\text{NH}_4^+(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	25	"	100	"
	11. $\text{NH}_4^+(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	10	"	100	"
	12. $\text{NH}_4^+(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	25	"	100	"
比 較 例	C1. $\text{Na}^{+}$	25	"	5	15Å
	C2. $\text{Mg}^{2+}$	25	"	60	16Å
	C3. $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	25	"	0	29Å

得られた複合材料は、通常のX線回折法では層間距離に対応するピークは観測されず(層間距離は100Å以上)、パーミキュライト層が均一に分散していることが確認された。

実施例 3.

群馬県産モンモリロナイト(陽イオン交換容量80ミリ当量/100g)粉末を、実施例1と同様の方法で12-アミノドデカン酸イオン( $\text{NH}_4^+(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ )を吸着させた。この粉末50gに12-アミノドデカン酸( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ )50gを混合後、窒素( $\text{N}_2$ )気流中240℃で10時間加熱処理をして複合材料を得た。得られた複合材料の層間距離を、実施例2と同様にして確認したところ、100Å以上であった。

特許出願人

株式会社 豊田中央研究所

代 理 人

弁 理 士 高 橋 祥 泰

(外2名)



第 2 表

試料 番号		試 験 結 果			
		引 張 り 試 験			熱変形温度の測定
		引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	引張りの伸び	引張りの伸び率 (%)	
本 発 明	11	13.00	10.0	333	120
	C4	8.02	6.0	280	90
比 較 例	C5	7.75	210以上	177	65

実施例 2.

中国産パーミキュライト(陽イオン交換容量180ミリ当量/100g)を、銅製のボールを用いた振動ボールミルで粉碎後、これを実施例1と同様の方法で12-アミノドデカン酸イオン( $\text{NH}_4^+(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ )を膨潤化剤としてイオン吸着させた。このパーミキュライト粉末25gにアジピン酸のヘキサメチレンジアミン塩(6.6塩)200gを混合して、これを窒素( $\text{N}_2$ )気流中230℃で5時間処理して複合材料を得た。

第1頁の続き

⑫発明者	岡田	茜	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内
⑬発明者	杉山	繁利	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和60年特許願第217396号(特開昭62-74957号, 昭和62年4月6日発行 公開特許公報62-750号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3(3)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C08L 77/00 C08K 3/34	KKT	8416-4J

6. 補正の内容

A. 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

B. 明細書中の記載を次の通り補正する。

(1) 第8頁第5行に「以上の温度でモノマー中のポリアミドにより」とあるを「以上の温度でモノマーにより」とする。

(2) 同頁第18行ないし第19行に「6, 6-ナイロン, 6-ナイロン, 11-ナイロンがある。」とあるを「ナイロン66, ナイロン6, ナイロン11がある。」とする。

(3) 第9頁第11行に「25~200Aの」とあるを「25~200A<sup>2</sup>の」とする。

(4) 第10頁第6行に「単位である珪酸塩層と。」とあるを「単位である珪酸塩層と, 樹脂中のポリアミドの一部が持つ正電荷を有する基とイオン結合を形成している。該正電荷には, 」とする。

(5) 同頁第11行ないし13行に「アルミニウム...有している。」とあるを「アルミニウム(A<sub>2</sub>)などがある。」とする。

(6) 同頁最下行に「モノマー中のポリアミドに

より」とあるを「モノマーにより」とする。

(7) 第13頁第1行に「キル基であり, その途中にフェニル基」とあるを「キレン基であり, その途中にフェニレン基」とする。

(8) 同頁第2行に「を含むビニル基」とあるを「を含むビニレン基」とする。

(9) 同頁第18行に「アミノ酸あるいはアミン塩の」とあるを「アミノ酸あるいはナイロン塩の」とする。

(10) 第14頁第6行ないし第7行に「イオン粘土層とイオン結合を形成し, N原子がアミド結合を介して高分子鎖と結合する。」とあるを「イオンが粘土層とイオン結合を形成する。」とする。

(11) 第15頁第19行に「アミドモノマー中のアミン基(NH)との」とあるを「アミドモノマー中のアミノ基との」とする。

(12) 第16頁第12行ないし第13行に「アジピン酸塩等のアミン塩化合物, 」とあるを「アジピン酸塩等のナイロン塩化合物, 」とする。

(13) 第21頁第1行に「これをDSC(支差

62-74957  
手続補正書 (自発)

昭和62年 5月29日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第217396号

2. 発明の名称

複合材料およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
(360) 株式会社豊田中央研究所  
代表取締役 小松 登

4. 代理人

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
株式会社豊田中央研究所内  
(8304) 弁理士 西橋 克彦

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄および  
「発明の詳細な説明」の欄

走査熱」とあるを「これをDSC(示差走査熱)」とする。

(14) 同頁第2行に「生成物の融点」とあるを「生成物の融解熱」とする。

(15) 同頁第3行に「ポリアミドの生成率を推定」とあるを「ポリアミド転化率を推定」とする。

(16) 同頁第16行に「ポリアミドの生成」とあるを「ポリアミドの転化」とする。

(17) 同頁最下行ないし第21頁第2行に「(モンモリロナイト・・・および6ナイロンのみ)」とあるを「(モンモリロナイト10g, ナイロン6 100g)で混練した試料(試料番号C4)およびナイロン6のみ」とする。

(18) 第23頁第1表中の試験結果の欄に「ポリアミド生成率(%)」とあるを「ポリアミド転化率(%)」とする。

## 7. 添付書類の目録

補正した特許請求の範囲

1通

載の複合材料。

(5) 樹脂中のポリアミドは、一部に陽イオン基(−NX<sup>+</sup>基)を有し、Xは水素(H)、メチル(CH<sub>3</sub>)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)の一種または二種以上の元素であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合材料。

(6) 陽イオン交換容量が50～200ミリ当量/100gの粘土鉱物と膨潤化剤とを接触させてモノマーの溶融温度以上の温度でモノマーにより膨潤する性質を有する複合体とする接触工程と、該複合体とポリアミドモノマーとを混合する混合工程と、該混合物を所定温度に加熱して重合する重合工程とからなることを特徴とする複合材料の製造方法。

(7) 粘土鉱物は、スメクタイト系粘土鉱物またはパーミキュライトであることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

(8) 膨潤化剤は、カルボキシル基を有する有機陽イオンであることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

## 補正した特許請求の範囲

### 2. 特許請求の範囲

(1) ポリアミドを含む樹脂と、該樹脂中に均一に分散させた珪酸塩層とからなり、該珪酸塩層は厚さが7～12Åで珪酸塩層間距離が30Å以上であり、該ポリアミドの高分子鎖の一部と該珪酸塩層とがイオン結合してなることを特徴とする複合材料。

(2) 珪酸塩層の含有量は、樹脂100重量部に對して0.5～150重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合材料。

(3) 珪酸塩層は、負電荷を有し、樹脂中のポリアミドの一部が持つ正電荷を有する基とイオン結合を形成してなり、前記負電荷1価当りの面積が25～200Å<sup>2</sup>であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合材料。

(4) 珪酸塩層は、珪酸アルミニウム質フィロ珪酸塩層または珪酸マグネシウム質フィロ珪酸塩層であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記

(9) 膨潤化剤は、12-アミノドデカン酸イオン、14-アミノテトラデカン酸イオン、16-アミノヘキサデカン酸イオン、18-アミノオクタデカン酸イオンの一種または二種以上の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(8)項記載の複合材料の製造方法。

(10) 膨潤化剤は、アルミニウムイオン、水素イオン、銅イオンの一種または二種以上の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

(11) ポリアミドモノマーは、ラクタム化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

(12) ラクタム化合物は、ε-カプロラクタムであることを特徴とする特許請求の範囲第(10)項記載の複合材料の製造方法。

(13) ポリアミドモノマーは、アミノ酸化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

(14) アミノ酸化合物は、6-アミノ-n-カプ

62-74957

ロン酸または12-アミノドデカン酸であることを特徴とする特許請求の範囲第03項記載の複合材料の製造方法。

04 ポリアミドモノマーは、ナイロン塩化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の複合材料の製造方法。

04 ナイロン塩化合物は、ヘキサメチレンジアミンのアジピン酸塩であることを特徴とする特許請求の範囲第04項記載の複合材料の製造方法。